

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年5月18日 (18.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/055121 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01G 9/04 (2006.01) H01G 9/055 (2006.01)  
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/321626
- (22) 国際出願日: 2006年10月30日 (30.10.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2005-326556  
2005年11月10日 (10.11.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 英俊 (INOUE, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 足高 善也 (ASHITAKA, Zenya) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 甲田 一幸 (KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町1丁目84番地の2 八尾南ガーデンテラス 208-B号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE, CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 電極構造体、コンデンサおよび電極構造体の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is an electrode structure which is excellent in adhesion between a base aluminum material and a dielectric layer. This electrode structure maintains a desired withstand voltage and enables to obtain a high capacitance. Also disclosed are a method for producing such an electrode structure and a capacitor comprising such an electrode structure. Specifically disclosed is an electrode structure comprising an aluminum material, a dielectric layer formed on the surface of the aluminum material and containing a valve metal, and an intervening layer formed between the aluminum material and the dielectric layer and containing aluminum and carbon. Also specifically disclosed is a method for producing an electrode structure comprising a step for forming a dielectric precursor layer containing a valve metal on the surface of an aluminum material, a step for placing the aluminum material provided with the dielectric precursor layer in a space containing a hydrocarbon-containing substance, and a step for heating the aluminum material provided with the dielectric precursor layer in the space containing a hydrocarbon-containing substance.

(57) 要約: 基材であるアルミニウム材と誘電体層との密着性に優れ、所望の耐電圧を維持するとともに、高い静電容量が得られる電極構造体とその製造方法、その電極構造体を備えたコンデンサを提供する。電極構造体は、アルミニウム材と、このアルミニウム材の表面上に形成されたバルブ金属を含む誘電体層と、アルミニウム材と誘電体層と

[続葉有]



WO 2007/055121 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

の間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層とを備える。電極構造体の製造方法は、バルブ金属を含む誘電体前駆物質をアルミニウム材の表面上に形成する工程と、炭化水素含有物質を含む空間に誘電体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置する工程と、炭化水素含有物質を含む空間に誘電体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程とを備える。

## 明 細 書

### 電極構造体、コンデンサおよび電極構造体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] この発明は、一般的には電極構造体、コンデンサおよび電極構造体の製造方法に関し、特定的にはコンデンサ等の電極の材料として用いられる電極構造体、その電極構造体を備えたコンデンサおよび電極構造体の製造方法に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] たとえば、特開昭62-222512号公報(特許文献1)に記載されているように、高誘電率を有する誘電体材料は、コンデンサ、半導体素子、発光素子等の電子材料に広く用いられている。
- [0003] コンデンサは二つの電極、すなわち陽極と陰極とを備えている。電解コンデンサの陽極材料としては、表面に絶縁酸化被膜を生成することが可能なアルミニウム、タンタル等の弁金属(バルブ金属ともいう)が用いられる。ここで、バルブ金属とは、陽極酸化により、酸化被膜で覆われる金属のことをいい、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモン等が挙げられる。陰極材料としては、電解液、無機半導体、有機導電性物質または金属薄膜のいずれかが用いられる。陰極材料が電解液の場合には、陰極端子として表面積を拡大したアルミニウム箔が使用されることが多い。
- [0004] コンデンサの静電容量を増加させるために従来からいくつかの方法が提案されている。
- [0005] たとえば、特開2004-259932号公報(特許文献2)には、陽極および陰極端子の表面積を拡大する方法として、アルミニウム箔の表面にPbを含む結晶性酸化物を均一に分布するように形成してエッチング時の表面溶解を抑制することによってエッチング後に拡大された表面積を得る方法が記載されている。
- [0006] また、たとえば、特開2003-55796号公報(特許文献3)には、密着性が高く厚い皮膜を形成する方法として、アルミニウム基材の表面にチタン-リン系複合酸化物皮膜を付着させる方法が記載されている。

- [0007] さらに、たとえば、特開平10-182221号公報(特許文献4)には、容量性素子を構成するために用いられるものとして、誘電率の温度係数がより小さい物品が記載されている。
- [0008] さらにまた、たとえば、特開平11-317331号公報(特許文献5)には、電解コンデンサのフォイル電極の表面積を増大させる方法として、約 $10^{-3}$ トール～約 $10^{-2}$ トールの圧力を有する不活性雰囲気内に基材を配置するステップと、基材に表面構造体を与えるために、不活性雰囲気下で基材上にバルブ金属を蒸着させるステップとを含む方法が記載されている。しかしながら、蒸着によりバルブ金属を含む誘電体層を形成する方法では、高真空を保持する必要があるだけでなく、均一な厚さの誘電体層を工業的に形成することは困難である。
- [0009] ところで、ゾルゲル法を用いると、蒸着法と比較して、バルブ金属を含む誘電体層を形成することが容易であり、均一な厚さの誘電体層を工業的に形成することができる。しかしながら、ゾルゲル法で得られる誘電体層は、誘電体前駆物質を加熱して誘電体層を形成する工程中でクラック等の欠陥が生じやすいので、基材であるアルミニウムとの密着性が弱くなる、所望の耐電圧が得られなくなる等の問題があった。
- [0010] 上記の問題を解決する方法として、たとえば、国際公開第02/062569号パンフレット(特許文献6)には、基体上に酸化物層を有する構造体の製造方法が記載されている。この方法は、酸化物層用塗布液を調製する塗布液調製工程と、塗布液調製工程とは別に基体表面を前処理して前処理済基体を得る基体表面前処理工程と、前処理済基体に酸化物層用塗布液を塗布して塗布基体を得る塗布工程と、塗布基体を焼成して基体上に酸化物層を形成する焼成工程とを有し、基体表面前処理工程が、基体の表面を1次元または2次元的な規則構造を有する面とする第1の処理を含む。
- [0011] しかしながら、この方法によっても、所望の耐電圧を維持した上で、密着性に優れ、高い静電容量が得られる電極構造体を得ることは困難であった。
- 特許文献1:特開昭62-222512号公報  
特許文献2:特開2004-259932号公報  
特許文献3:特開2003-55796号公報

特許文献4:特開平10-182221号公報

特許文献5:特開平11-317331号公報

特許文献6:国際公開第02/062569号パンフレット

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0012] そこで、この発明の目的は上述の問題を解決することであり、基材であるアルミニウム材と誘電体層との密着性に優れ、所望の耐電圧を維持するとともに、高い静電容量が得られる電極構造体とその製造方法、その電極構造体を備えたコンデンサを提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者は、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、バルブ金属を含む誘電体前駆物質を備えたアルミニウム材を特定条件で加熱することによって上記の目的を達成することが可能な電極構造体を得ることができることを見出した。このような発明者の知見に基づいて本発明はなされたものである。
- [0014] この発明に従った電極構造体は、アルミニウム材と、このアルミニウム材の表面上に形成されたバルブ金属を含む誘電体層と、アルミニウム材と誘電体層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層とを備える。
- [0015] この発明に従った電極構造体においては、バルブ金属は、チタン、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムおよびニオブから群より選ばれたいずれか一種以上であるのが好ましい。
- [0016] この発明に従った電極構造体においては、誘電体層は、ケイ素酸化物(シリカ)を含んでもよい。
- [0017] また、この発明に従った電極構造体においては、介在層は、結晶化したアルミニウムの炭化物を含むのが好ましい。
- [0018] さらに、この発明に従った電極構造体においては、介在層は、アルミニウム酸化物を含むのが好ましい。
- [0019] この発明に従った電極構造体の製造方法は、バルブ金属を含む誘電体前駆物質をアルミニウム材の表面上に形成する工程と、炭化水素含有物質を含む空間に誘電

体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置する工程と、炭化水素含有物質を含む空間に誘電体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程とを備える。

[0020] この発明に従った電極構造体の製造方法においては、炭化水素含有物質を含む空間に誘電体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程は、450℃以上660℃未満の温度範囲で行われるのが好ましい。

[0021] また、この発明に従った電極構造体の製造方法は、炭化水素含有物質を含む空間に誘電体前駆物質が形成されたアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程の後、アルミニウム材を陽極酸化する工程をさらに備えるのが好ましい。

[0022] この発明に従ったコンデンサは、上述した特徴の少なくともいずれかを備える。

#### 発明の効果

[0023] この発明によれば、コンデンサ等に用いられる電極構造体において、基材であるアルミニウム材と誘電体層との密着性に優れ、所望の耐電圧を維持した上で、高い静電容量を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例5で得られた電極構造体の試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0025] (アルミニウム材)

この発明の一つの実施の形態として、バルブ金属を含む誘電体層が形成される基材としてのアルミニウム材は、特に限定されず、純アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔を用いることができる。このようなアルミニウム材は、アルミニウム純度が「JIS H 2111」に記載された方法に準じて測定された値で98質量%以上のものが好ましい。本発明で用いられるアルミニウム材は、その組成として、鉛(Pb)、珪素(Si)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ガリウム(Ga)、ニッケル(Ni)およびホウ素(B)の少なくとも1種の合金元素を必要範囲内において添加したアルミニウム合金、または、上記の不可避免的不純物元素の含有量を限定したアルミニウムも含む。アルミニウム材の厚みは、特に限定されないが、一般的には5  $\mu$  m以上200  $\mu$  m以下の範囲内とするのが好

ましい。

[0026] 上記のアルミニウム材は、公知の方法によって製造されるものを使用することができる。たとえば、上記の所定の組成を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の溶湯を調製し、これを鋳造して得られた鋳塊を適切に均質化处理する。その後、この鋳塊に熱間圧延と冷間圧延を施すことにより、基材となるアルミニウム材を得ることができる。なお、上記の冷間圧延工程の途中で、150℃以上400℃以下の温度範囲内で中間焼鈍処理を施してもよい。

[0027] また、誘電体前駆物質を形成する工程の前に、アルミニウムに適宜前処理を施してもよい。

[0028] (誘電体層)

バルブ金属としては特に限定されず、マグネシウム、トリウム、カドミウム、タングステン、錫、鉄、銀、シリコン、タンタル、チタン、ハフニウム、アルミニウム、ジルコニウムおよびニオブ等が挙げられるが、特に、チタン、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムまたはニオブが好適に使用される。

[0029] 基材としてのアルミニウム材の表面上にバルブ金属を含む誘電体層を形成する方法は特に限定されないが、ゾルゲル法が好適に採用される。たとえば、バルブ金属を含むアルコキシドの有機化合物または金属塩の加水分解および重縮合を利用して、酸化物前駆体粒子を含む溶液(ゾル)からゲル化させた塗布液を調整し、アルミニウムの表面上に塗布すればよい。または、バルブ金属酸化物を溶液中でエマルジョン化させた塗布液を調整し、アルミニウムの表面上に塗布すればよい。塗布の方法は特に限定されず、スピncerコーティング法、バーコーティング法、フローコーティング法またはディップコーティング法が適宜採用される。塗布することによって形成された誘電体前駆物質の膜厚は、コーティング回数、塗布液の組成および濃度により制御することができる。

[0030] また、溶液(ゾル)または塗布液中に炭素繊維、炭素粒子または炭素前駆体等の炭素成分を含有させると、基材としてのアルミニウム材と誘電体層の密着性をさらに向上させることができる。

[0031] 溶液(ゾル)または塗布液中にケイ素酸化物(シリカ)粒子を含有させると、誘電体層

の耐電圧を向上させることができ、陽極酸化工程を施すことなく誘電体層に耐電圧を付与することができる。

[0032] このようにして得られた、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を、必要であれば乾燥し、その後、炭化水素含有物質を含む雰囲気中で熱処理を施す。

[0033] (アルミニウムと炭素を含む介在層)

本発明の電極構造体は、基材となるアルミニウム材と誘電体層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む介在層をさらに備える。

[0034] アルミニウムと炭素を含む介在層は、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を、炭化水素含有物質を含む雰囲気中で熱処理を施すことにより得られる。

[0035] アルミニウムと炭素を含む介在層は、基材となるアルミニウム材と誘電体層との密着性を高めるとともに、基材となるアルミニウム材と誘電体層との間に形成されるアルミニウムと炭素を含む介在層の生成を抑制し、基材と誘電体層との間の抵抗値を低減させるので、高い静電容量を有する電極構造体を提供することができる。

[0036] さらに、アルミニウムと炭素を含む介在層は、結晶化したアルミニウムの炭化物を含むことが好ましい。結晶化したアルミニウムの炭化物は、さらに密着性を高める効果がある。

[0037] また、アルミニウムと炭素を含む介在層は、アルミニウム酸化物を含んでもよい。アルミニウム酸化物は、誘電体層に生じたクラック等の欠陥部を補填し、漏れ電流の増加を防ぐ効果がある。ただし、過剰の酸化物の形成は基材と誘電体層との間の抵抗値を増加させるため、容量低下のおそれがある。

[0038] (電極構造体の製造方法)

本発明の電極構造体の製造方法は、バルブ金属を含む誘電体前駆物質をアルミニウム材の表面上に形成する工程と、その後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム材を配置する工程と、さらに、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程とを備える。

[0039] また、誘電体前駆物質上または誘電体前駆物質間に炭素繊維、炭素粒子または炭素前駆体等の炭素成分を含有させた組成物層を形成した後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム材を配置・加熱すると、基材としてのアルミニウム材と誘電



体層の密着性および電極の静電容量をさらに向上させることができる。

- [0040] 誘電体前駆物質上または誘電体前駆物質間にケイ素酸化物(シリカ)粒子を含有させた組成物層を形成した後、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム材を配置・加熱すると、電極構造体の耐電圧をさらに向上させることができる。
- [0041] 本発明の電極構造体の製造方法の一つの実施の形態では、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材の熱処理に用いられる炭化水素含有物質の種類は特に限定されない。炭化水素含有物質の種類としては、たとえば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタンおよびペンタン等のパラフィン系炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテンおよびブタジエン等のオレフィン系炭化水素、アセチレン等のアセチレン系炭化水素等、またはこれらの炭化水素の誘導体が挙げられる。これらの炭化水素の中でも、メタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素は、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を加熱する工程においてガス状になるので好ましい。さらに好ましいのは、メタン、エタンおよびプロパンのうち、いずれか一種の炭化水素である。最も好ましい炭化水素はメタンである。
- [0042] また、炭化水素含有物質は、本発明の製造方法において液体、気体等のいずれの状態でもよい。炭化水素含有物質は、誘電体被膜予備層付きアルミニウムが存在する空間に存在するようにすればよく、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を配置する空間にどのような方法で導入してもよい。たとえば、炭化水素含有物質がガス状である場合(メタン、エタン、プロパン等)には、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材の加熱処理が行なわれる密閉空間中に炭化水素含有物質を単独、または不活性ガスとともに、もしくは水素ガス等の還元性ガスとともに充填すればよい。また、炭化水素含有物質が液体である場合には、その密閉空間中で気化するように炭化水素含有物質を単独、または不活性ガスとともに、もしくは水素ガス等の還元性ガスとともに充填してもよい。
- [0043] 誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を加熱する工程において、加熱雰囲気圧力は特に限定されず、常圧、減圧または加圧下であってもよい。また、圧力の調整は、ある一定の加熱温度に保持している間、ある一定の加熱温度までの昇温中、または、ある一定の加熱温度から降温中のいずれの時点で行なってもよい。

- [0044] 誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を配置する空間に導入される炭化水素含有物質の重量比率は、特に限定されないが、通常はアルミニウム箔100重量部に対して炭素換算値で0.1重量部以上50重量部以下の範囲内にするのが好ましく、特に0.5重量部以上30重量部以下の範囲内にするのが好ましい。
- [0045] 誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を加熱する工程において、加熱温度は、加熱対象物であるアルミニウム箔の組成等に応じて適宜設定すればよいが、通常は450℃以上660℃未満の範囲内が好ましく、530℃以上620℃以下の範囲内で行なうのがより好ましい。加熱温度を450℃以上とすることにより、アルミニウムと炭素を含む介在層中に結晶化したアルミニウムの炭化物を含有させることができる。ただし、本発明の製造方法において、450℃未満の温度で、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を加熱することを排除するものではなく、少なくとも300℃を超える温度で、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を加熱すればよい。
- [0046] 加熱時間は、加熱温度等にもよるが、一般的には1時間以上100時間以下の範囲内である。
- [0047] 加熱温度が400℃以上になる場合は、加熱雰囲気中の酸素濃度を1.0体積%以下とするのが好ましい。加熱温度が400℃以上で加熱雰囲気中の酸素濃度が1.0体積%を超えると、アルミニウム材の表面の熱酸化被膜が肥大し、アルミニウム材の表面における界面電気抵抗が増大して電極構造体の内部抵抗値が増大するおそれがある。
- [0048] また、本発明の電極構造体は、炭化水素含有物質を含む空間にアルミニウム材を配置した状態で加熱する工程の後に、陽極酸化する工程を行ってもよい。この工程により、アルミニウムと炭素を含む介在層中にアルミニウム酸化物を含有させることができる。陽極酸化工程は特に限定されないが、たとえば、アジピン酸アンモニウムやホウ酸アンモニウム等の溶液中で、2V以上1000V以下の電圧で行なえばよい。
- [0049] なお、この発明の電極構造体は、陽極材料だけでなく、陰極材料にも適用することができる。

## 実施例

[0050] 以下の実施例1～22と比較例1～7に従って電極構造体を作製した。

[0051] (実施例1～5、比較例1～2)

厚みが30  $\mu\text{m}$ のアルミニウム硬質箔(JIS A1070-H18)をチタンアルコキシド溶液に浸漬し、両面に厚みが0.15  $\mu\text{m}$ の誘電体前駆物質を形成した。

[0052] その後、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を表1に示す雰囲気と温度の条件で12時間加熱して電極構造体を得た。

[0053] チタンアルコキシド溶液の組成は、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ :0.15モル、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ :0.45モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :18モル、 $\text{H}_2\text{O}$ :0.3モルとした。湿度は40%以下の環境下で、上記のアルミニウム材を上記のチタンアルコキシド溶液に3秒間浸漬した後、空気中で温度100℃で10分間加熱乾燥させた。上記の浸漬処理と加熱処理を3回繰り返して、誘電体前駆物質を形成した。

[0054] 実施例5で得られた電極構造体において、ブロム-メチル混合溶液を用いてアルミニウム材を溶解して試料を採取し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料を裏面から観察した。アルミニウム材と誘電体層との間には、図1に示すように、板状の結晶化物が確認された。また、X線マイクロアナライザー(EPMA)およびX線回折にて、上記の板状の結晶化物が炭化アルミニウムであることを確認した。

[0055] (実施例6～8、比較例3～4)

厚みが50  $\mu\text{m}$ のアルミニウム硬質箔(JIS A1030-H18)を、酸化チタン分散水溶液に浸漬し、両面に表2に示す厚みの誘電体前駆物質を形成した。

[0056] その後、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材を、実施例6～8ではメタンガス雰囲気中、比較例3では空気中、比較例4ではアルゴンガス雰囲気中で、それぞれ、温度550℃で12時間加熱して電極構造体を得た。

[0057] 酸化チタン分散水溶液は、硫酸チタンを加水分解して得られた水酸化チタンを酸素雰囲気中で加熱して得られた酸化チタンに、少量の硝酸を加えて調整した。なお、この酸化チタンは、X線回折によりアナターゼ型の結晶構造を持つことを確認した。湿度は40%以下の環境下で、上記のアルミニウム材を上記の酸化チタン分散水溶液に3秒間浸漬した後、空気中で温度100℃で10分間加熱乾燥させた。上記の浸漬処理と加熱処理を1～3回繰り返して、誘電体前駆物質を形成した。

## [0058] (実施例9～13)

厚みが80  $\mu$  mのアルミニウム硬質箔を、チタン、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムまたはニオブを含むアルコキシド溶液またはゾル溶液に浸漬し、両面に厚みが0.4  $\mu$  mの誘電体前駆物質を形成した。

[0059] その後、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材をアセチレンガス雰囲気中で温度550℃で12時間加熱して電極構造体を得た。

[0060] アルミニウム箔の公称純度は99.9質量%、組成の質量分析値はシリコンが75ppm、鉄が72ppmであった。

[0061] 実施例9で用いたタンタルアルコキシド溶液の組成は、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ :0.15モル、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ :0.45モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :18モル、 $\text{H}_2\text{O}$ :0.3モルとした。

[0062] 実施例10で用いたチタンアルコキシド溶液の組成は、実施例1～5で用いたものと同じで、 $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ :0.15モル、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ :0.45モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :18モル、 $\text{H}_2\text{O}$ :0.3モルとした。

[0063] 実施例11で用いたニオブアルコキシド溶液の組成は、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ :0.15モル、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ :0.45モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :18モル、 $\text{H}_2\text{O}$ :0.3モルとした。

[0064] 実施例12で用いたジルコニウムアルコキシド溶液の組成は、 $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ :0.15モル、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ :0.45モル、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :18モル、 $\text{H}_2\text{O}$ :0.3モルとした。

[0065] 実施例13で用いたハフニウムゾル溶液は、2.0gの $\text{HfCl}_4$ を99.5%エタノール溶液15mlに溶解した後、この溶液に0.51gの $\text{H}_2\text{O}$ と3.32gの60% $\text{HNO}_3$ を添加し、温度50℃で加熱することにより作製した。

[0066] 湿度は40%以下の環境下で、上記のアルミニウム材を上記の各アルコキシド溶液に3秒間浸漬した後、空気中で温度100℃で10分間加熱乾燥させた。上記の浸漬処理と加熱処理を6回繰り返して、誘電体前駆物質を形成した。

## [0067] (実施例14～19)

実施例9～11で得られた電極構造体をそれぞれ5Vおよび10Vで陽極酸化し、新たな電極構造体(実施例14～16と実施例17～19)を得た。得られた電極構造体の表面をEPMAで分析し、誘電体層のクラック部にアルミニウム酸化物を確認した。

[0068] 陽極酸化条件は、85℃の15質量%アジピン酸アンモニウム溶液中で、50mA/cm<sup>2</sup>の直流電流を流し、電圧が10Vに達した後10分間保持するとした。また、10分間保持後の電流値を漏れ電流とした。

[0069] (実施例20～22)

厚みが80 μmのアルミニウム硬質箔を、以下のようにして作製されたシリカゾル溶液に浸漬し、両面に厚みが0.4 μmの誘電体前駆物質を形成した。

[0070] その後、誘電体前駆物質が表面に形成されたアルミニウム材をアセチレンガス雰囲気中で温度550℃で12時間加熱して電極構造体を得た。

[0071] アルミニウム箔の公称純度は99.9質量%、組成の質量分析値はシリコンが75ppm、鉄が72ppmであった。

[0072] シリカゾル溶液は、シリコンアルコキシド( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を用いて加水分解して得られたシリカ( $\text{SiO}_2$ )ゾル中に、予めルチル型に調整されたチタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )粒子を添加することによって作製した。このとき、実施例20～22において、 $\text{TiO}_2$ 粒子と $\text{SiO}_2$ ゾルとの配合比率(重量比)を表5に示すように変化させた。

[0073] (比較例5～7)

厚みが80 μmのアルミニウム硬質箔を交流エッチングして電極構造体(比較例5)を得た。また、実施例14～19と同様に5Vおよび10Vで陽極酸化し、新たな電極構造体(比較例6と比較例7)を得た。

[0074] アルミニウム箔の公称純度は99.9質量%、組成の質量分析値はシリコンが75ppm、鉄が72ppmであった。

交流エッチング方法は、次の条件の一次電解エッチング、化学エッチングおよび二次電解エッチングを順に行った。

[0075] <一次電解エッチング>

電解液組成: 12wt%塩酸 + 1wt%硫酸 + 100g塩化アルミニウム/リットル

温度: 50℃

電流波形: 正弦波交流

周波数: 60Hz

電流密度: 200mA/cm<sup>2</sup>

時間:60秒

<化学エッチング>

電解液組成:20wt%塩酸+3wt%硫酸+100g塩化アルミニウム／リットル

温度:60℃

時間:120秒

<二次電解エッチング>

電解液組成:12wt%塩酸+1wt%硫酸+100g塩化アルミニウム／リットル

温度:30℃

電流波形:正弦波交流

周波数:60Hz

電流密度:160mA／cm<sup>2</sup>

時間:300秒

実施例1～22および比較例1～6で得られた電極構造体においては静電容量、実施例1～13および比較例1～5で得られた電極構造体においてはアルミニウムと炭素を含む介在層形成量、また、実施例14～19および比較例6～7で得られた電極構造体においては漏れ電流、さらに、実施例20～22および比較例6～7で得られた電極構造体においては耐電圧を評価した。評価条件は次に示すとおりである。評価結果を表1～5に示す。

[0076] [静電容量]

各試料の静電容量は、アジピン酸アンモニウム水溶液中で測定周波数を120Hzとして測定した。

[0077] [アルミニウムと炭素を含む介在層の形成量]

介在層の形成量をアルミニウム炭化物の定量分析によって評価した。電極構造体の試料を20%水酸化ナトリウム水溶液に全量溶解させることによって発生したガスを捕集し、フレイムイオン化検出器付高感度ガスクロマトグラフを用いて捕集ガスを定量分析して、アルミニウム炭化物( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )含有量に換算した。溶解させたアルミニウム質量に対するアルミニウム炭化物含有量の質量比を、介在層の形成量の目安として評価した。これにより、電極構造体においてアルミニウムと炭素を含む介在層が形成

されているか否かを確認した。

[0078] [耐電圧]

15重量%アジピン酸アンモニウム水溶液中で $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流を5分間流した後の電圧を耐電圧として評価した。なお、この電圧の測定においては、電極構造体の対極にアルミニウム箔を使用した。

[0079] [表1]

	加熱雰囲気	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	介在層とアルミニウム箔との 重量比 (%)
実施例 1	メタンガス	400	132	0.01
実施例 2	メタンガス	450	528	0.07
実施例 3	メタンガス	500	655	0.14
実施例 4	メタンガス	550	688	0.28
実施例 5	メタンガス	600	681	0.60
比較例 1	空気	500	25	<0.01
比較例 2	アルゴンガス	500	48	<0.01

[0080] [表2]

	浸漬回数 (回)	誘電体被膜 予備層厚み ( $\mu\text{m}$ )	静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	介在層とアルミニウム箔との 重量比 (%)
実施例 6	1	0.19	779	0.32
実施例 7	2	0.45	805	0.38
実施例 8	3	0.64	856	0.35
比較例 3	1	0.20	21	<0.01
比較例 4	1	0.21	37	<0.01

[0081] [表3]

	バルブ金属	静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	介在層とアルミニウム箔との 重量比 (%)
実施例 9	タンタル	1068	0.43
実施例 10	チタン	1648	0.31
実施例 11	ニオブ	1404	0.39
実施例 12	ジルコニウム	821	0.35
実施例 13	ハフニウム	979	0.34
比較例 5	—	590	<0.01

[0082] [表4]

	バルブ金属	5 V陽極酸化 静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	10 V陽極酸化 静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	漏れ電流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
実施例14	タンタル	688	—	1.50
実施例15	チタン	1252	—	1.61
実施例16	ニオブ	832	—	1.85
比較例6	—	186	—	1.90
実施例17	タンタル	—	488	2.02
実施例18	チタン	—	613	2.01
実施例19	ニオブ	—	502	2.19
比較例7	—	—	132	2.23

[0083] [表5]

	配合比率		静電容量 ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	耐電圧 (V)
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>		
実施例20	9	1	1327	12
実施例21	5	5	985	27
実施例22	3	7	554	41
比較例6	—	—	186	3.2
比較例7	—	—	132	6.5

[0084] 本発明の実施例1～22で得られた電極構造体によれば、比較例1～7で得られた電極構造体に比べて高い静電容量を示すことがわかる。

[0085] 以上に開示された実施の形態や実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態や実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものと意図される。

#### 産業上の利用可能性

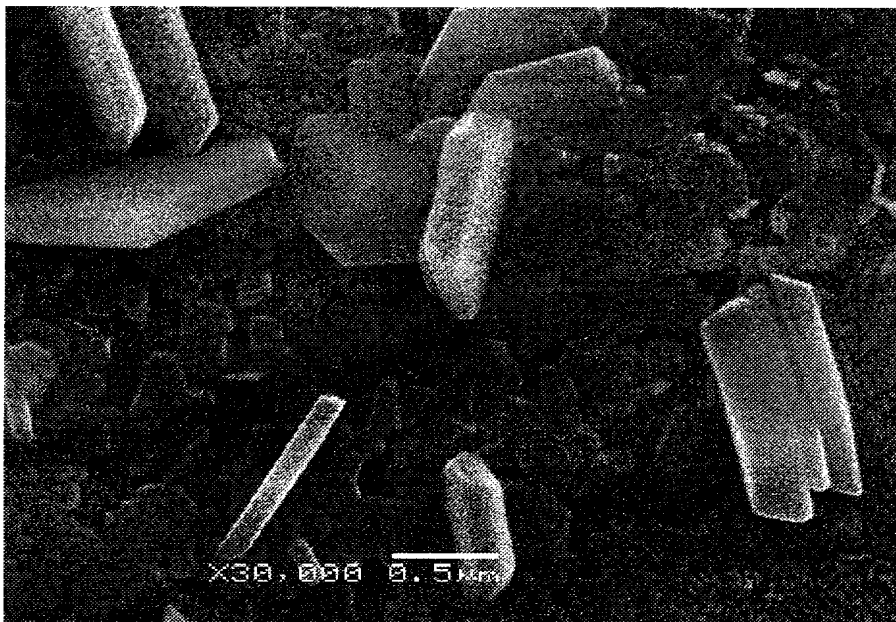
[0086] この発明に従った電極構造体をコンデンサ等に用いることにより、基材であるアルミニウム材と誘電体層との密着性に優れ、所望の耐電圧を維持した上で、高い静電容量を得ることができる。



## 請求の範囲

- [1] アルミニウム材と、  
前記アルミニウム材の表面上に形成されたバルブ金属を含む誘電体層と、  
前記アルミニウム材と前記誘電体層との間に形成された、アルミニウムと炭素を含む  
介在層とを備える、電極構造体。
- [2] 前記バルブ金属は、チタン、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムおよびニオブから  
群より選ばれたいずれか一種以上である、請求項1に記載の電極構造体。
- [3] 前記誘電体層は、ケイ素酸化物を含む、請求項1に記載の電極構造体。
- [4] 前記介在層は、結晶化したアルミニウムの炭化物を含む、請求項1に記載の電極  
構造体。
- [5] 前記介在層は、アルミニウム酸化物を含む、請求項1に記載の電極構造体。
- [6] バルブ金属を含む誘電体前駆物質をアルミニウム材の表面上に形成する工程と、  
炭化水素含有物質を含む空間に前記誘電体前駆物質が形成された前記アルミニ  
ウム材を配置する工程と、  
炭化水素含有物質を含む空間に前記誘電体前駆物質が形成された前記アルミニ  
ウム材を配置した状態で加熱する工程とを備えた、電極構造体の製造方法。
- [7] 前記炭化水素含有物質を含む空間に前記誘電体前駆物質が形成された前記アル  
ミニウム材を配置した状態で加熱する工程は、450℃以上660℃未満の温度範囲で  
行われる、請求項6に記載の電極構造体の製造方法。
- [8] 前記炭化水素含有物質を含む空間に前記誘電体前駆物質が形成された前記アル  
ミニウム材を配置した状態で加熱する工程の後、前記アルミニウム材を陽極酸化する  
工程をさらに備える、請求項6に記載の電極構造体の製造方法。
- [9] 請求項1に記載の電極構造体を備えた、コンデンサ。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321626

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/04(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/055(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/04, H01G9/00, H01G9/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/087984 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 14 October, 2004 (14.10.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 5-315197 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2000-12400 A (Nichicon Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 January, 2007 (18.01.07)

Date of mailing of the international search report  
30 January, 2007 (30.01.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/321626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-138440 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 1977 (18.11.77), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/04(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/055(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/04, H01G9/00, H01G9/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2004/087984 A（東洋アルミニウム株式会社） 2004. 10. 14, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-9
A	JP 5-315197 A（松下電器産業株式会社） 1993. 11. 26, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2000-12400 A（ニチコン株式会社） 2000. 1. 14, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 2007

国際調査報告の発送日

30. 01. 2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大澤 孝次

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

7924

C（続き）． 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 52-138440 A（松下電器産業株式会社） 1977. 11. 18，全文，全図（ファミリーなし）	1-9